

(51)

Int. Cl.:

C 08 f, 3/20

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 3/20

(10)

(11)

(21)

(22)

(44)

# Auslegeschrift 1 301 904

Aktenzeichen: P 13 01 904.0-44 (D 44459)

Anmeldetag: 16. Mai 1964

Auslegetag: 28. August 1969

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

18. Mai 1963

18. Mai 1963

27. Dezember 1963

(33)

Land:

Japan

(31)

Aktenzeichen:

26199

26200

70921

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Polymerisation von Fluorolefinen

(51)

Zusatz zu:

—

(52)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Daikin Kogyo Co. Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter:

von Kreisler, Dr.-Ing. Andreas; Schönwald, Dr.-Ing. Karl;  
Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.;  
Patentanwälte, 5000 Köln

(72)

Als Erfinder benannt:

Kometani, Yutaka, Sanda; Yoshimura, Tatsushiro; Fujii, Tsuneo;  
Osaka (Japan)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US-PS 2 750 350

GB-PS 774 897

GB-PS 919 683

OE-PS 204 267

DI 1 301 904

Es ist bekannt, die Polymerisation von Fluorolefinen in wäßrigen Medien in Gegenwart von Dispergiermitteln, beispielsweise wasserlöslichen anionaktiven oberflächenaktiven Mitteln, die einen mehrfach fluorierten Alkylrest enthalten, und von Polymerisationsinitiatoren, wie Persulfaten oder wasserlöslichen Peroxyden, allein oder in Mischung mit einem Reduktionsmittel, wie Natriumsulfit, durchzuführen. Dieses Verfahren hat jedoch technische und wirtschaftliche Nachteile, da die Herstellung der Dispergiermittel schwierig und kostspielig ist, so daß die erhaltenen Produkte ebenfalls teuer sind. Daher bemühte man sich seit langem um die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyfluorolefindispersionen, bei dem man in der Anfangsphase der Reaktion von einem billigen anionaktiven oberflächenaktiven Mittel ausgeht, das keine Fluoratome in den Molekülen enthält.

Es ist nun zwar bereits bekannt, daß man Fluorolefine in wäßrigem Medium in Gegenwart eines als Dispergiermittel dienenden wasserlöslichen, anionaktiven, oberflächenaktiven, keine Fluoratome enthaltenden Mittels unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlen polymerisieren kann. Bei diesem bekannten Verfahren wird das Fluorolefin in gasförmigem Zustand in das Reaktionssystem eingeleitet. Hierbei findet dann die Polymerisation sowohl in der flüssigen als auch in der Gasphase statt und, da die Konzentration des Monomeren in der Gasphase höher ist als in der flüssigen Phase, entstehen bevorzugt aus der Gasphase Polymerisateilchen mit einer Größe von etwa 200 bis 300  $\mu$ , die nicht mehr dispergierbar und deshalb in höchstem Maße unerwünscht sind.

Es wurde nun ein Verfahren zur Polymerisation von Fluorolefinen allein, in Mischung untereinander oder mit anderen olefinischen Verbindungen, in wäßrigem Medium unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 0 bis 100°C und Drücken von 1 bis 100 kg/cm<sup>2</sup> unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlen in einer Dosisleistung von  $1 \times 10^2$  bis  $1 \times 10^8$  r/Stunde, gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Polymerisationsinitiatoren, und in Gegenwart von wasserlöslichen, anionaktiven, keine Fluoratome enthaltenden Dispergiermitteln in Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das wäßrige Medium, gefunden, bei dem die Polymerisation in der Gasphase und damit die Bildung von nicht dispergierbaren, festen Polymerisateilchen dann verhindert werden kann, wenn man die Polymerisation in Gegenwart eines gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs, der unter den Polymerisationsbedingungen flüssig ist, durchführt.

Es ist zwar bereits bekannt, daß man bei der Polymerisation von Fluorolefinen in wäßrigem Medium mit Hilfe von wasserlöslichen, freie Radikale liefernden Polymerisationskatalysatoren und in Gegenwart von Dispergiermitteln unter Zusatz von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen arbeiten kann. Da beim Polymerisieren mit wasserlöslichen Katalysatoren jedoch das obengenannte Problem — nämlich die Polymerisation in der Gasphase — nicht auftreten kann, war es nicht naheliegend, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe auch bei der Polymerisation mit Hilfe von ionisierenden Strahlen zuzusetzen.

Geeignete Fluorolefine, die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung polymerisiert werden können, sind besonders Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Trifluoräthylen, Tetrafluoräthylen, Hexafluorpropen, Octafluorocyclobuten und Trifluorchloräthylen. Diese Fluorolefine

werden allein, in Mischung miteinander oder mit anderen olefinischen Verbindungen verwendet. Am vorteilhaftesten ist die Herstellung von Homopolymerisat- oder Copolymerisatdispersionen von Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropen, die 100 bis 70 Gewichtsprozent Tetrafluoräthylen und 0 bis 30 Gewichtsprozent Hexafluorpropen enthalten. Diese Homopolymeren oder Copolymeren können durch Polymerisation von Gemischen von Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropen im Gewichtsverhältnis von 1 : 0 bis 15 erhalten werden.

Geeignete wasserlösliche anionaktive Dispergiermittel, die keine Fluoratome in den Molekülen enthalten, sind beispielsweise wasserlösliche Salze von sulfatierten oder phosphatierten aliphatischen Alkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Sulfonsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylbenzolsulfonsäuren oder Alkyl-naphthalinsulfonsäuren. Diese Verbindungen werden entweder allein oder in Mischung miteinander verwendet. Die besten Ergebnisse werden mit Natriumlaurylsulfat, Triäthanolaminlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat und Natriumdodecylbenzolsulfonat erhalten.

Als ionisierende Strahlen eignen sich beispielsweise  $\alpha$ -Strahlen,  $\beta$ -Strahlen,  $\gamma$ -Strahlen, Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen, Neutronenstrahlen, Protonenstrahlen und Deutronenstrahlen sowie energiereiche Ionenstrahlen verschiedener Art. Diese Strahlen werden in einer Dosisleistung von insbesondere  $5 \times 10^2$  bis  $1 \times 10^7$  r/Stunde angewendet, wobei die Maximaldosis  $1 \times 10^8$  r, vorzugsweise  $1 \times 10^3$  bis  $1 \times 10^7$  r, beträgt.

Als gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, die unter den Polymerisationsbedingungen flüssig sind, eignen sich beispielsweise Butan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Octadecan, Eicosan, Tetradecan, Cetan oder Paraffinwachs. Diese Kohlenwasserstoffe werden allein oder in Mischung verwendet und tragen aufgrund ihrer Fähigkeit, die Polymerisation in der Gasphase zu verhindern, auch sehr wirksam zur Erzielung hoher Ausbeuten an Polymerisatdispersionen bei.

Zusätzlich zu der Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen können beim Verfahren der Erfindung gegebenenfalls noch andere Polymerisationsinitiatoren, beispielsweise Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder wasserlösliche Azoverbindungen, verwendet werden.

Die Polymerisation wird vorzugsweise bei 15 bis 90°C und 5 bis 50 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Mengenangaben auf das Gewicht.

### Beispiel 1

In einen mit Rührer versehenen Autoklaven aus nichtrostendem Stahl wurden 6 Teile Natriumlaurylsulfat und 24 Teile n-Cetan in 800 Teilen entionisiertem Wasser gegeben. Nach Evakuieren des Gefäßes zum Entfernen der Luft wurden 10 kg/cm<sup>2</sup> Tetrafluoräthylen aufgedrückt. Das Reaktionssystem wurde dann mit  $\gamma$ -Strahlen in einer Dosis von  $4,2 \times 10^4$  r/Stunde unter Verwendung von Co<sup>60</sup> als Strahlenquelle, die mit 2000 Curie emittierte, bei 80°C und einer Rührerdrehzahl von 500 UpM bestrahlt. Der Druck im Behälter wurde bei dem genannten Wert gehalten, indem nach einem Druckabfall von jeweils 0,5 kg/cm<sup>2</sup> Tetrafluoräthylen nachgedrückt wurde. Die Bestrahlung wurde 7 Stunden fortgesetzt. Nach dieser Zeit war die

Reaktion beendet. Die erhaltene Dispersion hatte eine Polymerisatkonzentration von 5,0 Gewichtsprozent.

### Beispiel 2

In einen Autoklaven aus nichtrostendem Stahl, wie er im Beispiel 1 gebraucht wurde, wurden 6 Teile Ammoniumlaurylsulfat und 24 Teile Paraffinwachs in 800 Teilen entionisiertem Wasser gegeben. Auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise wurde Tetrafluoräthylen polymerisiert, wobei eine Polytetrafluoräthylen-  
dispersion mit einer Polymerisatkonzentration von 6,0 Gewichtsprozent erhalten wurde.

### Beispiel 3

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde Tetrafluoräthylen in einem Medium polymerisiert, das aus 6 Teilen Natriumdodecylbenzolsulfonat und 24 Teilen n-Cetan in 800 Teilen entionisiertem Wasser bestand. Hierbei wurde eine Polytetrafluoräthylen-  
dispersion mit einer Polymerisatkonzentration von 8,8 Gewichtsprozent erhalten.

### Beispiel 4

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde Tetrafluoräthylen in einem Medium polymerisiert, das aus 2,4 Teilen Ammoniumdodecylbenzolsulfonat und 80 Teilen Paraffinwachs in 800 Teilen entionisiertem Wasser bestand. Hierbei wurde eine Polytetra-

fluoräthylen dispersion mit einer Polymerisatkonzentration von 9,3 Gewichtsprozent erhalten.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Polymerisation von Fluorolefinen allein, in Mischung untereinander oder mit anderen olefinischen Verbindungen in wäßrigem Medium unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen von 0° bis 100°C und Drücken von 1 bis 100 kg/cm<sup>2</sup> unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlen in einer Dosisleistung von  $1 \times 10^2$  bis  $1 \times 10^8$  r/Stunde, gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren Polymerisationsinitiatoren, und in Gegenwart von wasserlöslichen, anionaktiven, keine Fluoratome enthaltenden Dispergiermitteln in Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das wäßrige Medium, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes, der unter den Polymerisationsbedingungen flüssig ist, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ionisierenden Strahlen in einer Dosisleistung von  $5 \times 10^2$  bis  $1 \times 10^7$  r/Stunde anwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dispergiermittel wasserlösliche Salze von sulfatierten oder phosphatierten aliphatischen Alkoholen, Carbonsäuren oder Sulfonsäuren mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet.

